

25. 6. 2004

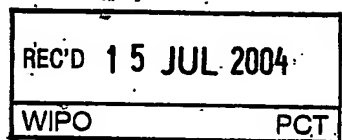
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月12日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-168130  
[ST. 10/C]: [JP 2003-168130]



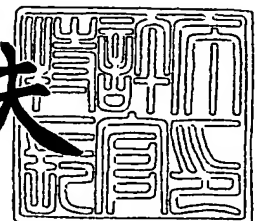
出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J10758A1

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/075 511

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物、レジスト積層体、およびレジストパターン形成方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 田村 弘毅

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 川名 大助

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 山田 知孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 細野 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 平山 拓

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

## 【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

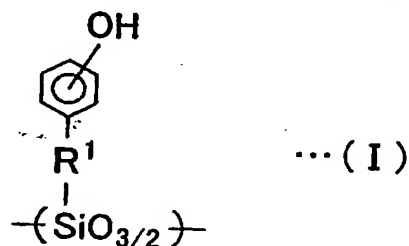
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物、レジスト積層体、およびレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

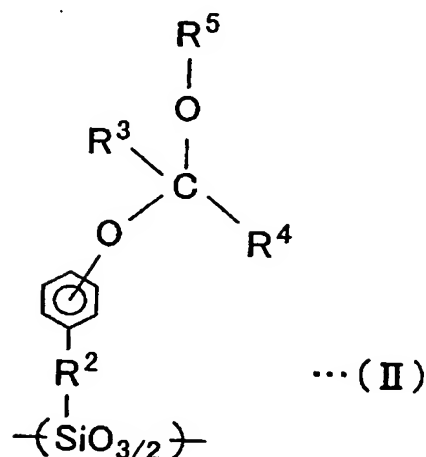
【請求項 1】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記（A）成分が、（a 1）下記一般式（I）で表される構成単位、および（a 2）下記一般式（II）で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂（A 1）を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



（式中、R<sup>1</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。）

【化 2】

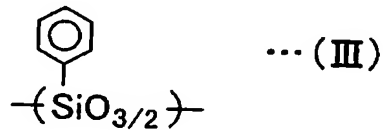


（式中、R<sup>2</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R<sup>4</sup> は炭素数 1～5 のアルキル基または水

素原子を表し、R<sup>5</sup>は炭素数5～15の脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項2】 前記(A1)成分が、さらに(a3)下記一般式(III)で表される構成単位を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【化3】



【請求項3】 前記(A)成分の全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a1)と(a2)の合計の含有割合が5.0モル%以上であり、該構成単位(a1)と(a2)の合計に対して、(a2)の含有割合が5モル%以上50モル%以下であることを特徴とする請求項1または2記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 前記(A)成分および(B)成分に加えて、溶解抑制剤(C)を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 支持体上に下部有機層と上部レジスト層とが積層されているレジスト積層体であって、

前記下部有機層が、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能なものであり、

前記上部レジスト層が、請求項1～4のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物からなるものであることを特徴とするレジスト積層体。

【請求項6】 前記下部有機層の厚さが300～1000nmであり、かつ前記上部レジスト層の厚さが50～300nmである請求項5記載のレジスト積層体。

【請求項7】 請求項5または6のいずれか1項記載のレジスト積層体を形成する積層体形成工程と、

前記レジスト積層体に対して選択的露光を行い、露光後加熱(PEB)を施し

、アルカリ現像して前記上部レジスト層にレジストパターン（I）を形成する第1のパターン形成工程と、

前記レジストパターン（I）をマスクとしてドライエッチングを行い、前記下部有機層にレジストパターン（II）を形成する第2のパターン形成工程と、

前記レジストパターン（I）と（II）をマスクとしてエッチングを行い、前記支持体に微細パターンを形成するエッチング工程を有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項8】 前記第2のパターン形成工程におけるドライエッチングが、酸素プラズマを用いたエッチングである請求項7記載のレジストパターン形成方法。

【請求項9】 前記エッチング工程におけるエッチングが、ハロゲン系ガスをを用いたエッチングである請求項7または8記載のレジストパターン形成方法。

【請求項10】 さらに、前記第1のパターン形成工程の後、前記第2のパターン形成工程の前に、前記レジストパターン（I）上に水溶性ポリマーを含有する水溶性樹脂被覆を設けた後、加熱することによって前記レジストパターン（I）の間隔を狭小せしめる工程を有する請求項7～9のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

【請求項11】 前記水溶性ポリマーとして、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものを用いる請求項10記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シルセスキオキサン樹脂を用いたポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジストを2層レジストプロセスの上層に用いたレジスト積層体、および該レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体素子や液晶表示素子の製造においては、基板上のレジストに回路パターン（レジストパターン）を形成するリソグラフィー工程と、該レジストパターンをマスク材として、基板上に形成されている絶縁膜、導電膜を部分的にエッチング除去するエッチング工程が行われている。

近年、リソグラフィー技術の進歩により、レジストパターンの微細化が急速に進んでいる。最も微細なプロセスでは、単層レジストプロセスで約100nm以下のラインアンドスペース、さらには70nm以下のアイソレートパターンを形成可能な解像度が求められるようになっている。

しかしながら、このような単層レジストプロセスでは、高解像性や良好なパターン形状を得ることが容易ではなく、ましてや高アスペクト比でこのような高解像性や良好なパターン形状を得るのはいっそう難しくなっている。

#### 【0003】

他方、高解像度で高アスペクト比のレジストパターンを形成可能な方法の1つとして、化学増幅型レジストを用いた二層レジスト法が提案されている（例えば、特許文献1、2、3及び4参照）。この方法では、まず、基板上に、下部有機層として有機膜を形成したのち、その上に、化学増幅型レジストを用いて上部レジスト層を形成する。次いで、該上部レジスト層に、ホトリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成した後、これをマスクとしてエッチングを行い、下部有機層にそのレジストパターンを転写することにより、高アスペクト比のレジストパターンを形成する。

しかしながら、従来のシリコン樹脂を用いた化学増幅型レジストにあっては、焦点深度や露光余裕度といったリソグラフィ特性において十分とは言えなくなっている。

特に、例えば下記特許文献2乃至4では、二層レジスト法における上部レジスト層に好適な材料として、酸解離性溶解抑制基を導入した構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂を用いた化学増幅型レジストが提案されている。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平6-202338号公報

## 【特許文献2】

特開平8-29987号公報

## 【特許文献3】

特開平8-160620号公報

## 【特許文献4】

特開平9-87391号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献に記載されているtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基等の酸解離性溶解抑制基は、いずれも強い酸の存在下でも完全には脱離されにくい性質のものである。

その結果、ポリマー中に酸解離性溶解抑制基が脱離されずに残ってしまい現像欠陥となったり、レジストパターンのラインエッジラフネス、断面形状といった形状特性や、露光余裕度、焦点深度等のリソグラフィ特性が不十分であった。

本発明の課題は、このような問題点を解決し、レジストパターンの形状特性およびリソグラフィ特性に優れたポジ型レジスト組成物、該レジスト組成物を用いたレジスト積層体、および該レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

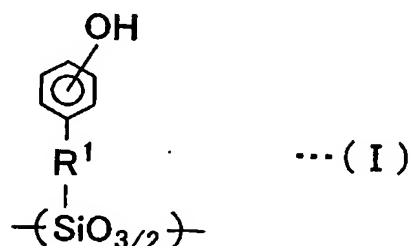
本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂をベース樹脂として含有するポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いたレジスト積層体、該レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法が、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、前記課題を解決する本発明の第1の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が、(a1)下記一般式(I)で表される構成単位、および(a2)下記一般式(II)で表される

構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂 (A1) を含有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

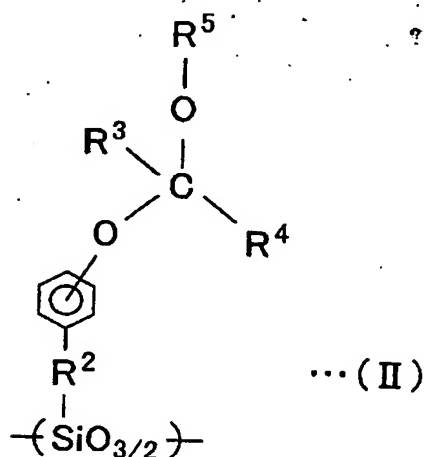
【0007】

【化4】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。)

【化5】

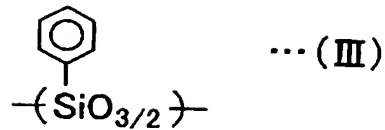


(式中、R<sup>2</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R<sup>4</sup> は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、R<sup>5</sup> は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基を表す。)

【0008】

本発明のポジ型レジスト組成物は、前記 (A1) 成分が、さらに (a3) 下記一般式 (III) で表される構成単位を有することが好ましい。

## 【化6】



## 【0009】

また、本発明の第2の発明は、支持体上に下部有機層と上部レジスト層とが積層されているレジスト積層体であって、前記下部有機層が、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能なものであり、前記上部レジスト層が、本発明のポジ型レジスト組成物からなるものであることを特徴とするレジスト積層体である。

## 【0010】

また、本発明の第3の発明は、本発明のレジスト積層体を形成する積層体形成工程と、前記レジスト積層体に対して選択的露光を行い、露光後加熱（PEB）を施し、アルカリ現像して前記上部レジスト層にレジストパターン（I）を形成する第1のパターン形成工程と、前記レジストパターン（I）をマスクとしてドライエッチングを行い、前記下部有機層にレジストパターン（II）を形成する第2のパターン形成工程と、前記レジストパターン（I）と（II）をマスクとしてエッチングを行い、前記支持体に微細パターンを形成するエッチング工程を有することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

## 【0011】

なお、本明細書において、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

## [レジスト組成物]

- ・（A）成分

本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分 (A) は、(a 1) 前記一般式 (I) で表される構成単位、および (a 2) 前記一般式 (II) で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂 (A 1) を含有する。

### 【0013】

構成単位 (a 1) において、R<sup>1</sup> としては樹脂合成上の点から、R<sup>1</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1～3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。水酸基の位置は o 位、m 位、又は p 位のいずれでも良いが、p 位が工業的には好ましい。

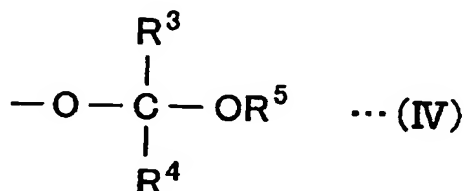
構成単位 (a 2) において、R<sup>2</sup> としては同様に樹脂合成上の点から、R<sup>2</sup> は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、さらには炭素数 1～3 の直鎖状または分岐状のアルキレン基がより好ましい。

構成単位 (a 2) における、下記一般式 (IV) で示される官能基は酸解離性溶解抑制基として作用する。

該「酸解離性溶解抑制基」とは、ホトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成のプロセスにおいて、露光前はシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は後述の酸発生剤成分 (B) から発生した酸の作用により解離し、このシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。従って、このシルセスキオキサン樹脂を含むレジスト組成物を基板上に塗布し、マスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像して、レジストパターンを形成することができる。

### 【0014】

#### 【化 7】



### 【0015】

R<sup>3</sup>は、炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。R<sup>4</sup>は炭素数1～5のアルキル基または水素原子であり、好ましくは水素原子である。R<sup>5</sup>は炭素数5～15の脂環式炭化水素基であり、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数5～7のシクロアルキル基であり、工業的にはシクロヘキシル基が安価で最も好ましい。一般式 (IV) で表される酸解離性溶解抑制基の位置はo位、m位、又はp位のいずれでも良いが、p位が工業的には好ましい。

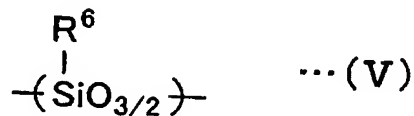
## 【0016】

(A1) 成分に前記一般式 (III) で表される構成単位 (a3) を含有させてもよい。

また (A1) 成分は、前記構成単位 (a1) ～ (a3) 以外に、本発明の効果を損なわない構成単位 (a4) を含有していてもよい。このような構成単位 (a4) の具体例としては、下記一般式 (V) で表される構成単位が挙げられる。

## 【0017】

## 【化8】



(式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を示す。)

## 【0018】

各構成単位の樹脂中の割合は、(A1) 成分の全構成単位の合計に対して、構成単位 (a1) と構成単位 (a2) の合計の含有割合が50モル%以上であることが好ましく、100モル%でもよい。(a1) と (a2) の合計は、好ましくは50～90モル%、より好ましくは60～80モル%である。

そして、残部すなわち50モル%以下が構成単位 (a3)、または構成単位 (a3) と (a4) の合計であることが好ましい。

構成単位 (a 1) と (a 2) の合計が 50 モル% より少ないとアルカリ現像工程における溶解性が不足するおそれがある。

#### 【0019】

構成単位 (a 1) と (a 2) の合計に対して、(a 2) の含有割合が 5 ~ 50 モル% であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 モル% の範囲である。

構成単位 (a 1) と (a 2) の合計に対して、(a 2) の含有割合が少ないほど、酸解離性溶解抑制基による溶解抑制効果が低減するので、シルセスキオキサン樹脂 (A 1) の露光前後のアルカリ溶解性の変化差が小さくなる。一方、(a 2) の含有割合が多すぎると、露光および PEB 工程を経た後に、酸解離性溶解抑制基の一部が完全に解離されずに残るおそれがある。完全に解離されずに残った酸解離性溶解抑制基は、リンスで除去されずにディフェクトの原因となることが多い。特にホールパターンの場合はディフェクトを生じ易い。また、構成単位 (a 2) が多いと (A) 成分の耐熱性が低下する傾向がある。

したがって、(a 1) と (a 2) の合計に対する (a 2) の含有割合は、好ましくは 5 ~ 50 モル%、より好ましくは 5 ~ 15 モル% 程度である。

#### 【0020】

前記構成単位 (a 3) は必須ではないが、(A 1) 成分に、構成単位 (a 3) を含有させるとレジストパターンの耐熱性が向上する。また得ようとするレジストパターンの形状がラインアンドスペースパターンである場合、(A 1) 成分に構成単位 (a 3) を含有させることによりラインエッジラフネスが効果的に改善される。この場合、(A 1) 成分における構成単位 (a 3) の含有割合は 20 ~ 50 モル% が好ましく、より好ましくは 30 ~ 40 モル% である。

#### 【0021】

(A 1) 成分に、前記その他の構成単位 (a 4) を含有させる場合、その含有割合は 20 モル% 以下とすることが好ましく、より好ましくは 15 モル% 以下である。

#### 【0022】

(A 1) 成分として用いられるシルセスキオキサン樹脂の質量平均分子量 ( $M_w$ ) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、GPC と略記すること

もある) によるポリスチレン換算、以下同様。) は、特に限定するものではないが、好ましくは2000~15000、さらに好ましくは5000~10000とされる。この範囲よりも大きいと有機溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、 $M_w$ /数平均分子量 ( $M_n$ ) は、特に限定するものではないが、好ましくは1.0~6.0、さらに好ましくは1.0~2.0である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

#### 【0023】

本発明におけるシルセスキオキサン樹脂 (A1) が、構成単位 (a1) と構成単位 (a2) とからなる場合、その製造方法は、まず周知の重合法により構成単位 (a1) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

また構成単位 (a1) と構成単位 (a2) と構成単位 (a3) とからなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば後述の合成例に示すように特許2567984号に記載の方法を利用して、構成単位 (a1) と構成単位 (a3) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。

また構成単位 (a1) と構成単位 (a2) と構成単位 (a3) と構成単位 (a4) からなるシルセスキオキサン樹脂は、例えば構成単位 (a1) と構成単位 (a3) と構成単位 (a4) からなるポリマーを得、次いで周知の手法で、構成単位 (a1) の一部の側鎖のフェノール性水酸基に酸解離性溶解抑制基を導入することにより製造することができる。なお、構成単位 (a4) はアルキルトリアルコキシシランやアルキルトリクロロシランをそのモノマーとして用いることができる。

#### 【0024】

酸解離性溶解抑制基を導入する工程は、構成単位 (a1) からなるポリマー、構成単位 (a1) と構成単位 (a3) からなるポリマー、又は構成単位 (a1) と構成単位 (a3) と構成単位 (a4) からなるポリマーを有機溶剤に溶解し、

これに塩基又は酸性触媒、および導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物を添加し、20～70℃程度の温度で1～10時間程度反応を行った後、反応液に酸又は塩基を添加して反応を中和した後に、水中に攪拌投入してポリマーを析出させることで、上記各構成単位を有する重合体に構成単位(a2)が加わったポリマーが得られる。なお、塩基又は酸性触媒は酸解離性溶解抑制基に対応する化合物によって使い分ければよい。

構成単位(a2)の含有割合は、導入しようとする酸解離性溶解抑制基に対応する化合物の添加量によって制御することができる。

#### 【0025】

##### ・ (B) 成分

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

#### ・ 【0026】

(B) 成分の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩やビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホ

ニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタンなどの炭素数1~4の直鎖状または分岐状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタンなどの炭素数5~6の環状アルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのアリール基を有するビスアリールスルホニルジアゾメタン等のジアゾメタンを挙げることができる。中でもオニウム塩が焦点深度幅や露光マージンに優れ、好ましい。

### 【0027】

オニウム塩のなかでも、トリフェニルスルホニウム塩は、分解しにくく有機ガスを発生しにくいので、好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩の配合量は、(B)成分の合計に対し、好ましくは50~100モル%、より好ましくは70~100モル%、最も好ましくは100モル%とすることが好ましい。

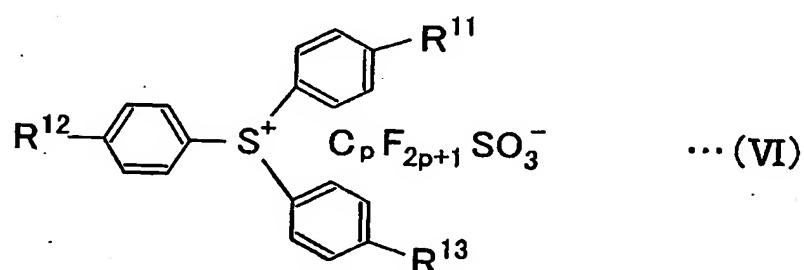
なお、オニウム塩のなかで、ヨードニウム塩は、ヨウ素を含む有機ガスの原因となることもある。

### 【0028】

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式 (VI) で表される、パーフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できるので、好ましく用いられる。

### 【0029】

#### 【化9】



[式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基、又は塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり；pは1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の整数である]

#### 【0030】

(B) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

#### 【0031】

(C) 成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、前記(A)成分および(B)成分に加えて、溶解抑制剤(C)を含有させることが好ましい。

(C)成分としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも1つが酸解離性溶解抑制基で置換された化合物で、すでに3成分系化学増幅型ポジ型レジスト組成物において用いられている公知の溶解抑制剤を使用することができる。溶解抑制剤としては質量平均分子量が1000以下のものが好ましく用いられる。

#### 【0032】

溶解抑制剤を構成し得るフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基を3～5個有するポリフェノール化合物、例えば核置換基としてヒドロキシル基を有するトリフェニルメタン系化合物、ビス(フェニルメチル)ジフェニルメタン系化合物、1,1-ジフェニル-2-ビフェニルエタン系化合物がある。また、フェノール、m-クレゾール、2,5-キシレノールから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルマリン縮合して得られる2～6核体も用いることができる。

また、カルボキシル基が酸解離性溶解抑制基で保護されたカルボキシル化合物としては、例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン(ジ)カルボン酸、ベン

ゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸などが挙げられる。

溶解抑制剤における溶解抑制基としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等の第三級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の第三級アルキル基；tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基等の第三級アルキコキシカルボニルアルキル基；1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等の低級アルコキシアルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状エーテル基などが挙げられる。特に第三級アルキコキシカルボニルアルキル基はその第三級アルキコキシが脱離した後、カルボン酸が発生し、コントラストに優れるため好ましい。

#### 【0033】

ポジ型レジスト組成物に（C）溶解抑制剤を含有させる場合、その含有量は（A）成分に対して1～40質量%の範囲内が好ましく、10～30質量%がより好ましい。溶解抑制剤の使用量が上記範囲より少ないと添加効果が十分に得られず、多すぎるとパターン形状が劣化したり、リソグラフィ特性が悪化するので好ましくない。

#### 【0034】

##### ・有機溶剤

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記（A）成分と前記（B）成分と、好ましくは前記（C）成分と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

有機溶剤としては、各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

#### 【0035】

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノア

セテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0036】

##### その他の成分

また、本発明のポジ型レジスト組成物においては、レジストパターン形状、経時安定性などを向上させるために、さらに、クエンチャーとして、公知のアミン好ましくは、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等や、有機カルボン酸やリンのオキソ酸若しくはその誘導体などの有機酸を含有させることができる。

#### 【0037】

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのアミンは、(A)成分に対して、通常0.01~2.0質量%の範囲で用いられる。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適であり、その中で特にサリチル酸が好ましい。

#### 【0038】

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチル

エステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

有機酸は、(A)成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの有機酸は、好ましくは前記アミンと等モル以下の範囲で用いられる。

#### 【0039】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

#### 【0040】

本発明のポジ型レジスト組成物は、樹脂成分(A1)に導入した構成単位(a2)の酸解離性溶解抑制基に大きな特徴があり、これにより露光余裕度、および焦点深度が良好になるとともに、レジストパターンのラインエッジラフネスおよび断面形状の矩形性が良好になる。

すなわち、構成単位(a2)における酸解離性溶解抑制基は、従来の第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基、第三級アルキコキシカルボニルアルキル基や、環状エーテル基よりも脱離し易く、したがって、レジストパターンの解像性、形状特性、露光余裕度、および焦点深度が改善される。

一方、比較的弱い酸でも脱離する酸解離性溶解抑制基として知られている、1-エトキシエチル基等の、環状のアルキル基を有さない鎖状低級アルコキシアルキル基は、脱離し易いためにレジストパターンの解像性、露光余裕度、および焦点深度は良好であるものの、現像時のパターン膜減りが生じ易く、レジストパターンの矩形性が損なわれ易いが、本発明における構成単位(a<sup>2</sup>)の酸解離性溶解抑制基は、環状のアルキル基を有するアセタール基であるので、適度に脱離し

易く、かつ脱離していない状態での溶解抑制効果が高いので、レジストパターンの形状特性、露光余裕度、および焦点深度に優れるとともに、現像時の形状劣化が少なく、形状特性が良好で矩形性に優れたレジストパターンが得られる。本発明のポジ型レジスト組成物は特にラインアンドスペースパターンやトレンチパターンの形成に好適である。

#### 【0041】

本発明のポジ型レジスト組成物は、二層レジストを用いて支持体をパターンニングする方法に好適に用いることができる。

以下、二層レジストとして用いられるレジスト積層体について説明する。

#### 【0042】

##### [レジスト積層体]

本発明のレジスト積層体は、支持体上に、アルカリ現像液に対して不溶性であり、且つドライエッチング可能な下部有機層と、前記本発明のポジ型レジスト組成物からなる上部レジスト層とが積層されているものである。

#### 【0043】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。

基板としては、例えばシリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板や、ガラス基板などが挙げられる。

配線パターンの材料としては、例えば銅、アルミニウム、ニッケル、金などが使用可能である。

#### 【0044】

下部有機層は、露光後の現像の際に用いられるアルカリ現像液に対して不溶性であり、且つ従来のドライエッチング法で可能な有機膜である。

このような下部有機層を用いることにより、まず、通常のホテルソングラフィーにより上部レジスト層のみ露光・アルカリ現像して、レジストパターンを形成した後、該レジストパターンをマスクとして下部有機層をドライエッチングすることによって、下部有機層に上部レジスト層のレジストパターンが転写される。そ

の結果、レジストパターンのパターン倒れを生じることなく、高アスペクト比のレジストパターンを形成することができる。

下部有機層を形成するための有機膜材料は、上層レジストのような感光性を必ずしも必要とするものではない。半導体素子や液晶表示素子の製造において、下地材として一般的に用いられている、レジストや樹脂を用いればよい。

#### 【0045】

また、上層レジストパターンを下層レジストへ転写する必要があるので、下部有機層は、酸素プラズマによるエッチングが可能な材料であることが好ましい。

このような材料としては、酸素プラズマによるエッチングを行いやすいと同時に、後工程でシリコン基板等のエッチングに用いられているフッ化炭素系ガスに対する耐性が強いことなどから、ノボラック樹脂、アクリル樹脂及び可溶性ポリイミドからなる群から選択される少なくとも一種を主成分とするものが好ましく用いられる。

これらの中でも、ノボラック樹脂、及び側鎖に脂環式部位又は芳香族環を有するアクリル樹脂は、安価で汎用的に用いられ、後工程のドライエッチング耐性に優れるので、好ましく用いられる。

#### 【0046】

ノボラック樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であるし、ノボラック樹脂を主成分として含む i 線や g 線用のポジレジストも使用可能である。

ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物（以下、単に「フェノール類」という。）とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる樹脂である。

#### 【0047】

フェノール類としては、例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3

、5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール等が挙げられる。

#### 【0048】

またアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではないが、例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蓚酸、酢酸等が使用される。

上記ノボラック樹脂は、質量平均分子量が3000~10000、好ましくは6000~9000、さらに好ましくは7000~8000の範囲内のものが好ましい。質量平均分子量が3000未満であると、高温でベークしたときに昇華してしまうことがあり、また、質量平均分子量が10000を超えると、ドライエッチングしにくくなる傾向があり、好ましくない。

#### 【0049】

本発明において使用可能なノボラック樹脂は、市販されているものを使用することもできるが、特に質量平均分子量(Mw)が5000~50000、好ましくは8000~30000であり、かつ分子量500以下、好ましくは200以下の低核体の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法において1質量%以下、好ましくは0.8質量%以下であるノボラック樹脂が好ましい。低核体の含有量は、少ないほど好ましく、望ましくは0質量%である。

#### 【0050】

「分子量500以下の低核体」とは、ポリスチレンを標準としてGPC法により分析した際に分子量500以下の低分子フラクションとして検出されるものである。「分子量500以下の低核体」には、重合しなかったモノマーや、重合度の低いもの、例えば、分子量によっても異なるが、フェノール類2~5分子がアルデヒド類と縮合したものなどが含まれる。

分子量500以下の低核体の含有量(質量%)は、このGPC法による分析結

果を、横軸にフラクション番号、縦軸に濃度をとってグラフとし、全曲線下面積に対する、分子量500以下の低分子フラクションの曲線下面積の割合(%)を求めることにより測定される。

#### 【0051】

ノボラック樹脂のMwを5000以下とすることにより、微細な凹凸を有する基板に対する良好な埋め込み特性が優れ、。また、Mwを5000以上とすることにより、フッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性が得られるので好ましい。

また、分子量500以下の低核体の含有量が1質量%以下であることにより、微細な凹凸を有する基板に対する埋め込み特性が良好になる。低核体の含有量が低減されていることにより埋め込み特性が良好になる理由は明らかではないが、分散度が小さくなるためと推測される。

#### 【0052】

アクリル樹脂としては、ポジ型レジスト組成物に一般的に用いられているものが使用可能であり、例えば、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位と、カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含有するアクリル樹脂を挙げることができる。

#### 【0053】

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する(メタ)アクリル酸誘導体等を例示することができる。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0054】

カルボキシル基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジ

カルボン酸；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有する化合物等を例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0055】

可溶性ポリイミドとは、上述のような有機溶剤により液状にできるポリイミドである。

#### 【0056】

本発明のレジスト積層体において、上部レジスト層及び下部有機層の厚さは、目的とするアスペクト比と下部有機層のドライエッチングに要する時間を考慮したスループットのバランスから、トータルとして、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。トータルの下限値は特に限定されないが、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 以上である。

上部レジスト層の厚さは、好ましくは $50\text{nm}$ ～ $800\text{nm}$ 、より好ましくは $100$ ～ $500\text{nm}$ である。上部レジスト層の厚さをこの範囲内とすることにより、レジストパターンを高解像度で形成できる、ドライエッチングに対する十分な耐性が得られる等の効果がある。

下部有機層の厚さは、好ましくは $300\text{nm}$ ～ $8000\text{nm}$ 、より好ましくは $400$ ～ $5000\text{nm}$ である。下部有機層の厚さをこの範囲内とすることにより、高アスペクト比のレジストパターンが形成できる、基板エッチング時に十分なエッチング耐性が確保できる等の効果がある。

#### 【0057】

なお、本発明のレジスト積層体には、上部レジスト層や下部有機層にレジストパターンが形成されている積層体も、形成されていない積層体も含まれる。

#### 【0058】

##### [レジストパターン形成方法]

このようなレジスト積層体を用いてレジストパターンを形成する方法は、例え

ば以下の様にして行うことができる。

まず、シリコンウェーハのような基板上に、下部有機層を形成するためのレジスト組成物や樹脂溶液を、スピナーなどで塗布し、好ましくは200～300℃、30～300秒間、好ましくは60～180秒間の加熱条件でベーク処理し、下部有機層を形成する。

なお、下部有機層と上部レジスト層の間には、有機系または無機系の反射防止膜が設けられていてもよい。

#### 【0059】

次に、下部有機層上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、70～150℃の温度条件下、プレベークを40～180秒間、好ましくは60～90秒間施し、上部レジスト層を形成して、本発明のレジスト積層体を得る。

このレジスト積層体に対し、例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を、70～150℃の温度条件下、40～180秒間、好ましくは60～90秒間施す。

次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.05～10質量%、好ましくは0.05～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、上部レジスト層に、マスクパターンに忠実なレジストパターン（I）を形成することができる。

#### 【0060】

露光に使用する光源としては、特にKrFエキシマレーザーが有用であるが、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。電子線を用いる場合は、マスクを介しての選択的電子線照射であっても、描画であってもよい。

#### 【0061】

次に、得られたレジストパターン（I）をマスクパターンとして、下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン（II）を形成する

ドライエッチングの方法としては、ダウフローエッチングやケミカルドライエッチング等の化学的エッチング；スパッタエッチングやイオンビームエッチング等の物理的エッチング；RIE（反応性イオンエッチング）等の化学的・物理的エッチングなどの公知の方法を用いることができる。

#### 【0062】

最も一般的なドライエッチングは、平行平板型RIEである。この方法では、まず、RIE装置のチャンバーにレジスト積層体を入れ、必要なエッチングガスを導入する。チャンバー内の、上部電極と平行に置かれたレジスト積層体のホルダーに高周波電圧を加えると、ガスがプラズマ化される。プラズマ中では正・負のイオンや電子などの電荷粒子、中性活性種などが存在している。これらのエッチング種が下部有機層に吸着すると、化学反応が生じ、反応生成物が表面から離脱して外部へ排気され、エッチングが進行する。

#### 【0063】

エッチングガスとしては、酸素、二酸化硫黄等があるが、酸素プラズマによるエッチングは解像度が高いこと、本発明のシルセスキオキサン樹脂（A1）が酸素プラズマに対する耐エッチング性が高いこと、汎用的に用いられている等の理由で、好ましくは酸素が用いられる。

#### 【0064】

このようにしてレジストパターン（I）とレジストパターン（II）が積層されたレジストパターンが得られるので、これをマスクとしてエッチングを行うことによって支持体に微細パターンを形成することができる。

このときのエッチング法としてはハロゲン系ガスを用いたエッチング法を好ましく用いることができる。

#### 【0065】

本発明のレジストパターン形成方法によれば、上部レジスト層を構成しているレジスト組成物が、レジストパターンの形状特性およびリソグラフィ特性に優れているので、解像度が高く良好な形状のレジストパターンが得られる。

また、このようにして得られるレジストパターンの形状は、高アスペクト比で

あり、パターン倒れもなく、垂直性の高い良好なものである。

また、ホワイトエッジの発生を防止するには、プリベークにおける加熱温度を 70～90℃程度とすることが効果的である。

#### 【0066】

##### 〔レジストパターン狭小工程〕

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、狭小工程を有するレジストパターンの形成方法にも好適に用いることができる。

狭小工程は、露光、現像工程を経て基板上にレジストパターンを形成した後、該レジストパターンを水溶性樹脂被覆で被覆した後、加熱処理によりレジストパターン間の間隔やホールパターンの口径を狭小させる工程であり、これによって、よりいっそう微細なレジストパターンを形成することができる。

#### 【0067】

より具体的には、まず、上述した手順で上部レジスト層にレジストパターン（I）を形成した後、該レジストパターン（I）上に、水溶性ポリマー等を含む被覆形成剤を塗布し、好ましくはレジストパターン全体の表面上に水溶性樹脂被覆を形成して被覆レジストパターンを形成する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～120℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。塗布方法は、レジスト層等を形成するために従来用いられている公知の方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

次いで、得られた被覆レジストパターンに対して熱処理を行って、水溶性樹脂被覆を熱収縮させる。この水溶性樹脂被覆の熱収縮作用により、該水溶性樹脂被覆に接するレジストパターン（I）の側壁同士が互いに引き寄せられ、パターン間の間隔が狭められる。このホットレジストパターン間の間隔は、最終的に得られるパターンサイズ（ホールパターンの径、ラインアンドスペースパターンの幅やトレンチパターンの幅）を規定することから、水溶性樹脂被覆の熱収縮により、パターンサイズを狭小化させることができ、パターンの微小化を行うことができる。

#### 【0068】

加熱温度は、水溶性樹脂被覆の収縮を起こし得る温度であって、パターンサイズを狭小させるのに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、レジストパターンの軟化点よりも低い温度で加熱するのが好ましい。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好なパターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特に基板面内における狭小量のピッチ依存性、すなわち基板面内におけるパターンサイズに対する狭小量の依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。

#### 【0069】

なお「レジストパターンの軟化点」とは、基板上に形成したホトレジストパターンが、基板の加熱処理により自発的に流動化（フロー）し始める温度を意味する。レジストパターンの軟化点は、レジストパターンを形成するレジスト組成物によりそれぞれ異なる。現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のレジスト組成物の軟化点を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、80～160℃程度の温度範囲で、ただしレジストが熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

#### 【0070】

また、水溶性樹脂被覆の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましく、通常、0.1～0.5 μm程度が適当である。

#### 【0071】

この後、パターン上に残留する熱収縮した水溶性樹脂被覆は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。水溶性樹脂被覆は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびレジストパターンから完全に除去することができる。

そして、この後、得られたレジストパターン（I）をマスクパターンとして、上述したように下部有機層のドライエッチングを行い、下部有機層にレジストパターン（II）を形成する。

#### 【0072】

水溶性樹脂被覆を形成する被覆形成剤に含まれる水溶性ポリマーは、室温で水

に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものが好ましく用いられる。このような樹脂を用いることにより、加熱による体積収縮が良好に行われる。

このような水溶性ポリマーとしては、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを有する共重合体を含むものであってもよく、また、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体との混合物を含むものであってもよいが、相溶性等を考慮すると、共重合体を用いることが好ましい。

このような水溶性ポリマーとしては、特に、工業上の点から、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

### 【0073】

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体と、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターンサイズを効率よく狭小させることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

プロトン供与性を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミドやN-ビニルピロリドンが好ましい。

プロトン受容性を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸が好ましい。

そして、プロトン供与性を有するモノマーとしてN-ビニルピロリドン、プロトン受容性を有するモノマーとしてアクリル酸を含む水溶性ポリマーが好ましい

## 【0074】

被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～20質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

## 【0075】

なお、被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

## 【0076】

## [デュアルダマシン法]

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、ビアファーストのデュアルダマシン法による半導体デバイスの製造に用いられる化学増幅型ポジ型レジストとして好適に用いることができ、特にレジスト残さ（ポイズニング）の発生防止に効果がある。以下詳述する。

半導体デバイスの微細化に伴って、半導体デバイスの製造プロセスは、これまでの反応性イオンエッチング（RIE）技術によってAl配線を形成する方法から、ダマシン技術によってAl・Cu配線またはCu配線を形成する方法に移行しはじめている。

ダマシン技術において、ビアホールと配線溝という2種類の被エッチング部を形成するものをデュアルダマシン法という。

デュアルダマシン法には、配線溝を先に形成するトレンチファーストとビアホールを先に形成するビアファーストの2種類の手法が存在する（平成10年5月30日、株式会社リアライズ社発行、深水克郎編、「Cu配線技術の最新の展開」、202～205ページ）。

## 【0077】

ビアファーストによって半導体デバイスを製造する方法においては、例えば、基板の上に第一層間絶縁層、エッチングストッパー層、第二層間絶縁層が順次積層された基材を用意する。そして、化学増幅型のポジ型レジスト組成物を塗布し、所定のパターンにしたがって露光し、露光部分をアルカリ可溶化し、この露光部分をアルカリ現像液で除去し、そのレジストパターン以外の部分の下層をエッチングして、第一層間絶縁層、エッチングストッパー層、および第二層間絶縁層を貫通するビアホールを形成する。その後、さらに化学増幅型ポジ型レジスト組成物を塗布し、露光して、この露光部分をアルカリ可溶化し、この露光部分をアルカリ現像液で除去し、そのレジストパターン以外の部分の下層を、第二層間絶縁層に形成されたビアホールの溝幅を拡げる様にエッチングすることによって、配線溝を形成する。最後に第一層間絶縁層とエッチングストッパー層に形成されたビアホールと、その上の第二層間絶縁層に形成された配線溝に銅を埋め込み、断面略T字状の配線を完成させる。

## 【0078】

## 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

## 【0079】

(シルセスキオキサン樹脂の合成例1)

かきまぜ機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g (1.0mol) と水400mlを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g (0.20mol)、ベンジルトリクロロシラン21.1g (0.10mol) 及びジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサンとベンジルシルセスキオキサンからなる共重合体A<sub>1</sub>を得た。

## 【0080】

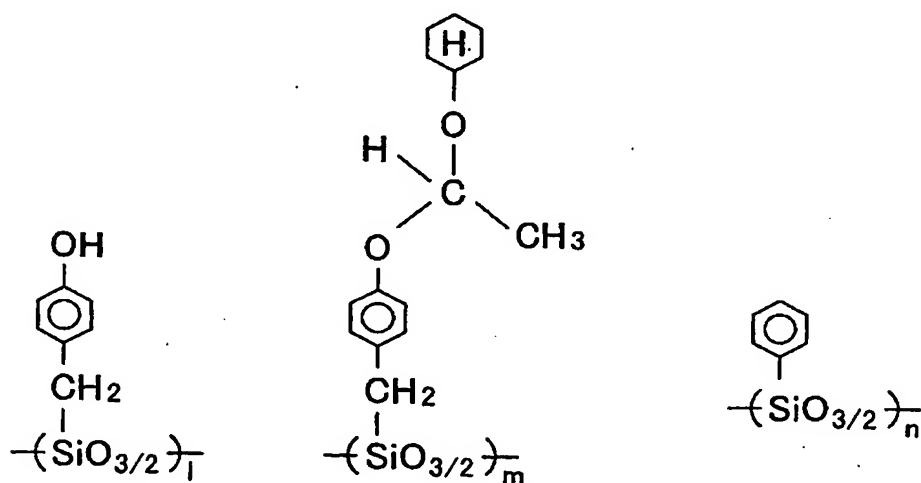
次に、得られた共重合体A<sub>1</sub> 50 gを150mlのアセトニトリルに溶解し、ここへトリメチルシリルヨード80g (0.40mol)を加え、還流下に24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、次いで得られたポリマーをアセトンとn-ヘキサンで再沈し減圧加熱乾燥することで、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン70モル%と、ベンジルシルセスキオキサン30モル%とからなる共重合体A<sub>2</sub>を得た。

## 【0081】

次いで、得られた共重合体A<sub>2</sub> 40 gをテトラヒドロフラン (THF) 200 mlに溶解し、これに酸性触媒としてp-トルエンスルホン酸一水和物を1.0 gと、シクロヘキシルビニルエーテルを6.5 g添加し、23℃の条件で3時間程度反応させた。この後、反応液を水中に攪拌しながら注ぎ、ポリマーを析出させ、下記【化10】で表されるシルセスキオキサン樹脂(X1)を40 g得た。式中のl:m:n=55モル%:15モル%:30モル%であり、質量平均分子量は7600である。

## 【0082】

## 【化10】



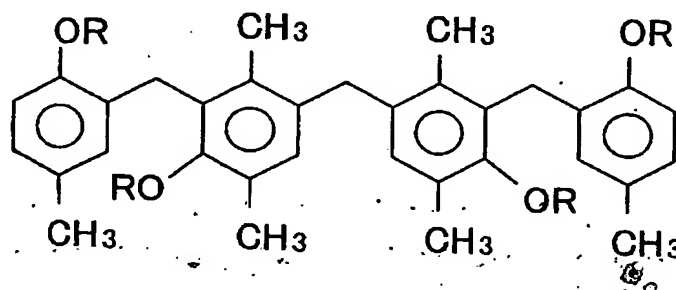
## 【0083】

(実施例1)

前記合成例 1 で得たシルセスキオキサン樹脂 (X1) 100 質量部を、950 質量部の乳酸エチルに溶解し、3 質量部のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、0.3 質量部のトリエタノールアミン、および下記[化 11]で表される溶解抑制剤 (DI22) 15 質量部を加えて、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0084】

【化 11】



(R は  $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{tert}-\text{ブチル}$  基である)

【0085】

次に、シリコン基板上に、下部レジスト材料として、TBLC-100 (東京応化工業社製) をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚420 nmの下部有機層を形成した。

下部有機層上に、先に得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、100℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚150 nmの上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

ついで、該上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B (ニコン社製; NA (開口数) = 0.68, 2/3の輪帯照明) により、KrFエキシマレーザー (248 nm) を、ハーフトーン型 (透過率6%) のマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液で60秒間現像処理することにより、120 nmのラインアンドスペース (L&S) パターン (I) を得た。

このL & Sパターン (I) に対し、高真空RIE装置 (東京応化工業社製) を用いて、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、下部有機層にL & Sパターン (II) を形成した。

#### 【0086】

##### パターンの評価方法

得られたL & Sパターン ((I) と (II) の積層体、以下積層L & Sパターンという) のラインエッジラフネスと断面形状の矩形性を得られた積層パターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察して評価した。

本明細書ではラインエッジラフネスの評価結果を、ラフネスがほとんどない場合を◎、小さい場合を○、歪の激しい場合を×として示す。断面形状の評価結果を垂直性の高い矩形形状の場合を◎、垂直性はやや劣るが許容範囲の矩形形状の場合を○、垂直性が劣り、テーパ形状の場合や矩形形状がくずれている場合を×として示す。

#### 【0087】

本実施例で得られた積層L & Sパターンのラインエッジラフネスは◎、断面形状も◎であった。

また、本実施例において、120 nmの積層L & Sパターンが良好な形状で得られる焦点深度幅は0.6 μmで、十分であった。

さらに、120 nmの積層L & Sパターンが±10%内の範囲で得られる露光余裕度は7.8%と良好であった。

#### 【0088】

##### (実施例2)

前記合成例1と同様の手順で、上記[化10]で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。ただし本実施例では、式中の1:m:n=70モル%:15モル%:15モル%であり、質量平均分子量は6600であった。

このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、L & Sパターン (I) およびL & Sパターン (II) からなる積層L & Sパターンを形成した。

本実施例で得られた積層L & Sパターンのラインエッジラフネスは◎、断面形

状は◎であった。また、焦点深度幅は $0.6\mu\text{m}$ で、露光余裕度は $6.5\%$ と良好であった。

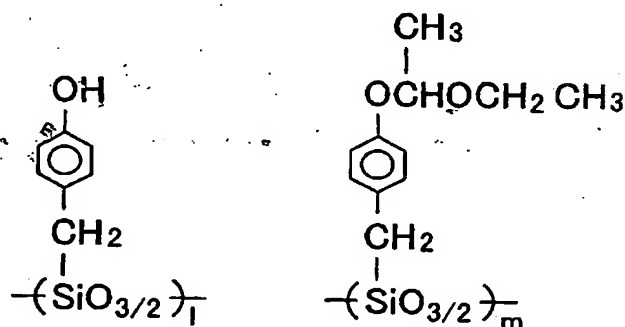
## 【0089】

(比較例1)

特開平9-87391の[0076]と[0077]に記載されている手順で、下記[化12]で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。式中の $l:m=80\text{モル\%}:20\text{モル\%}$ であり、質量平均分子量は5200であった。

## 【0090】

【化12】



## 【0091】

このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、L&Sパターン(I)およびL&Sパターン(II)からなる積層L&Sパターンを形成した。

本例で得られた積層L&Sパターンのラインエッジラフネスは○、断面形状は×であった。また、焦点深度幅は $0.4\mu\text{m}$ で、露光余裕度は $3.4\%$ であった。

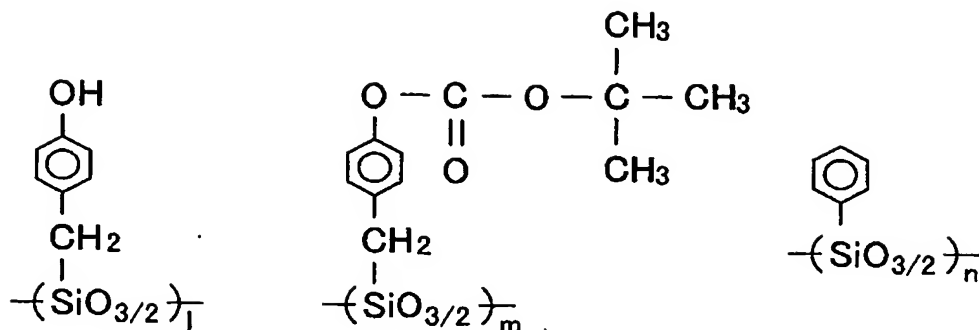
## 【0092】

(比較例2)

下記[化13]で表されるシルセスキオキサン樹脂を調製した。式中の $l:m:n=50\text{モル\%}:20\text{モル\%}:30\text{モル\%}$ であり、質量平均分子量は7000であった。

## 【0093】

## 【化 13】



## 【0094】

このシルセスキオキサン樹脂を用いた他は上記実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製し、レジスト積層体を形成し、L&Sパターン（I）およびL&Sパターン（II）からなる積層L&Sパターンを形成した。

本例で得られた積層L&Sパターンのラインエッジラフネスは×、断面形状も×であった。また、焦点深度幅は0.5 μmで、露光余裕度は5.1%であった。

## 【0095】

## （実施例3）

シリコン基板上に、下部有機膜材料として、TBLC-100（東京応化工業社製）をスピナーを用いて塗布し、230℃で90秒間ベーク処理して膜厚455 nmの下部有機層を形成した。

下部有機層上に、実施例1のポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、100℃で90秒間ベーク処理し、乾燥することにより、膜厚150 nmの上部レジスト層を形成し、レジスト積層体を形成した。

ついで、該上部レジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203B（ニコン社製；NA（開口数）=0.68，σ=0.60）により、KrFエキシマレーザー（248 nm）を、ハーフトーン型（透過率6%）のマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で60秒間現像処

理することにより、140 nmのトレンチパターン (I) を得た。次いで、100℃で60秒間のポストベークを行った。

このパターン (I) に対し、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー (アクリル酸: ビニルピロリドン=2:1 (質量比)) 10 g、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤として「プライサーフ A210G」(第一工業製薬社製) 0.1 g、トリエタノールアミン 0.9 g を純水に溶解し、全体の固形分濃度を 8.0 質量%とした水溶性樹脂被覆を塗布して積層体とした。積層体の水溶性樹脂被覆の膜厚 (基板表面からの高さ) は 200 nm であった。この積層体に対し、90℃、100℃、又は 110℃で60秒間加熱処理を行った。続いて 23℃で30秒間純水を用いてリンス処理して水溶性樹脂被覆を除去した。最後に 100℃で60秒間のポストベークを行った。

このようにして、140 nmのトレンチパターンが、狭小化されて 110 nm のトレンチパターンが形成された。

そして、その狭小化された積層パターンのエッジラフネスは◎、断面形状は○であった。

また、その焦点深度幅は 0.40 μm で、十分であった。

【0096】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、リソグラフィ特性やレジストパターンの形状特性に優れたポジ型レジスト組成物、該レジスト組成物を用いたレジスト積層体、および該レジスト積層体を用いたレジストパターン形成方法が実現できる。

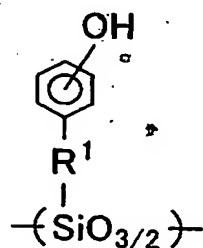
【書類名】 要約書

【要約】

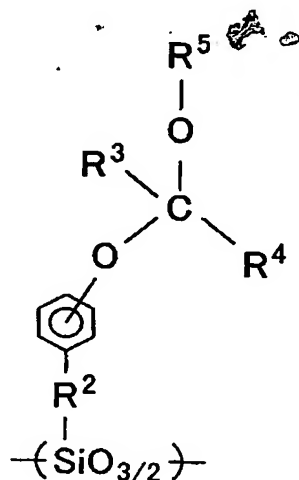
【課題】 シリコン樹脂を用いた化学増幅型レジスト組成物であって、リソグラフィ特性やレジストパターンの形状特性に優れたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記（A）成分が、（a1）下記一般式（I）で表される構成単位、および（a2）下記一般式（II）で表される構成単位を有するシルセスキオキサン樹脂（A.1）を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【化1】



(I)



(II)

（式中、 $R^1$  は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^2$  は炭素数 1～5 の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^3$  は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R^4$  は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、 $R^5$  は炭素数 5～15 の脂環式炭化水素基を表す。）

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-168130  
受付番号 50300986141  
書類名 特許願  
担当官 塩原 啓三 2404  
作成日 平成15年 6月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000220239  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】 100106909  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル  
【氏名又は名称】 棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】 100064908  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル  
志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル  
志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル  
志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル  
志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 柳井 則子

次頁無

特願 2003-168130

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社